

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-208107

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
 B29C 47/06
 B29C 55/12
 B32B 27/36
 B32B 27/40
 // B29K 67:00
 B29K 75:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 10-027876

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 27.01.1998

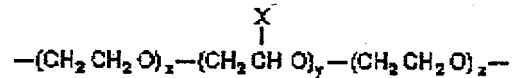
(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) COLLAPSIBLE RECORDING SHEET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a collapsible recording sheet having superior ink jet recording characteristics by setting a recording layer consisting mainly of a hydrophilic polymer compound formed of a repeat unit, and further having a specific straight line light permeability.

SOLUTION: A polylactic acid polymer forming a base material is poly(lactic acid) in most general. Such poly(lactic acid) having a glass transition point of a room temperature or higher is a decomposable polymer capable of obtaining a transparent base sheet. The hydrophilic polymer compound is composed of a repeat unit expressed by $-\text{[AY]}-$, or $-\text{[AYAR]}-$. Herein, A is a polyalkylene oxide residue moiety shown by the formula, Y is an organic compound residue moiety having two active hydrogens, R is a dicarboxylic compound residue moiety. Besides, the sheet is need to have its straight line light permeability of 70% or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-208107

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 2 9 C 47/06

B 2 9 C 47/06

55/12

55/12

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

27/40

27/40

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-27876

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月27日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 崩壊性記録シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水溶性インク受容層（記録層）と生分解性の基材とからなり、全体として崩壊性で直線光線透過率の高い記録材、特にOHP用記録材およびその製造方法を提供すること。

- [AY] -

- [AYAR] -

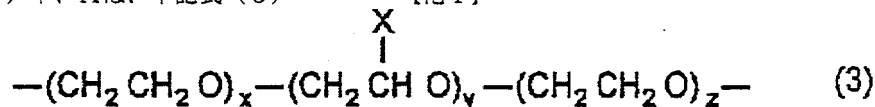
上記式（1）および式（2）中、Aは、下記式（3）

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体からなる基材上に、下記式（1）または式（2）で表される繰り返し単位から構成される親水性高分子化合物を主成分とする記録層を備え、直線光線透過率が70%以上であることを特徴とする崩壊性記録シート。

(1)

(2)

【化1】



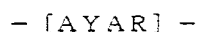
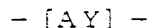
（上記式（3）中、Xは、水素原子または炭素数1以上の炭化水素基である。また、x、yおよびzは、0または1以上の正数であり、Xが炭素数1以上の炭化水素基である場合は、次の両式：

44 (x+z) / (炭素数3以上のα-オレフィンオキ

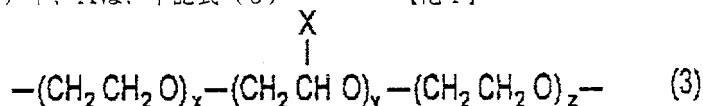
シドの分子量) y=80/20~94/6を満足する。) で表されるポリアルキレンオキシド残基であり、Yは、活性水素を2個有する有機化合物残基であり、Rは、ジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリ乳酸系重合体からなる基材上に、下記式(1)または式(2)で表される繰り返し単位から構成



上記式(1)および式(2)中、Aは、下記式(3)



(上記式(3)中、Xは、水素原子または炭素数1以上の炭化水素基である。また、x、yおよびzは、0または1以上の正数であり、Xが炭素数1以上の炭化水素基である場合は、次の式：

$44(x+z) / (\text{炭素数} 3 \text{ 以上の } \alpha\text{-オレフィンオキシドの分子量}) y = 80 / 20 \sim 94 / 6$

を満足する。)で表されるポリアルキレンオキシド残基であり、Yは、活性水素を2個有する有機化合物残基であり、Rは、ジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である。

【請求項2】上記基材が、2軸配向ポリ乳酸系重合体シートであることを特徴とする請求項1記載の崩壊性記録シート。

【請求項3】ポリ乳酸系重合体と、上記式(1)または式(2)で表される繰り返し単位から構成される親水性高分子化合物を主成分とする組成物を共押出することを特徴とする請求項1または2に記載の崩壊性記録シートの製造方法。

【請求項4】上記共押出後、得られたシートを2軸配向させることを特徴とする請求項3記載の崩壊性記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自然環境中で崩壊する特徴を持ち、透明性に優れたシートを提供するものである。特に、インクジェット記録特性の優れた崩壊性記録シートおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】親水性高分子化合物を主成分とする記録層を設けた記録シートは被記録材、特にOHP用透明記録材として、現在使用されている。最近では、記録用インクとして、安全性の観点から、水やアルコールを主成分とする水溶性インクが用いられることが多くなっている。また、インクの小滴を飛翔させ、記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録法では、その高速印字適性、多色印刷適性の観点からも、水溶性インクが用いられることが多い。これらの要求に応えるべく、水溶性インクを吸収し、定着させることができる受容層に、親水性高分子化合物を主成分とする記録層を設けた記録シートも多くなってきた。

【0003】ところで、記録層を支持する基材には、物

成される親水性高分子化合物を主成分とする記録層を備え、直線光線透過率が70%以上であることを特徴とする崩壊性記録シート。

(1)

(2)

【化1】

理的に安定したポリエチレンやポリプロピレン、芳香族ポリエステル等の合成ポリマーから製造されるものが多い。特に、透明性が必要な場合は、2軸配向ポリプロピレン(OPP)、2軸配向芳香族ポリエステル(OPET)等のシートが用いられている。しかし、これらのプラスチックシートは、自然環境中では崩壊することなく、埋立処理しても地中で減量することはない。このことは、埋立地の延命化を妨げる一因となっている。

【0004】ところで、ここ数年活発に研究されている生分解性重合体からなるシートは、上記問題を解決するものと期待されている。なかでも、脂肪族ポリエステルは、生分解した後、無毒で安全な低分子化合物になることから、特に研究が盛んである。生分解性脂肪族ポリエステルとしては、環状ラクトン類を開環重合したポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成されるポリエステル、脂肪族多官能アルコールと脂肪族多官能カルボン酸を縮合して得られるポリエステル等が挙げられる。

【0005】さらに具体的に、環状ラクトン類を開環重合して得られるポリエステルとしては、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ-δ-バレロラクトン、ポリ-β-メチル-δ-バレロラクトン等が代表的に挙げられる。合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体が挙げられる。菌体内で生合成されるポリエステルとしては、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレート/バリレート等が挙げられる。また、脂肪族多官能アルコールと脂肪族多官能カルボン酸を縮合して得られるポリエステルとしては、コハク酸またはアジピン酸、あるいはこれら両者からなるジカルボン酸成分と、エチレングリコールまたはブタンジオール、あるいはこれら両者からなるジオール成分を主な構造単位とする脂肪族ポリエステルが代表的に挙げられる。また異なるポリエステルとして、酸成分に、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の化合物、または、これらの無水物や誘導体を縮合して得られるポリエステル、アルコール成分に、ヘキサジオール、オクタジオール、シクロヘキサジメタノール等の化合物、およびこれらの誘導体を縮合して得られるポリエステル、また、熔融粘度の向上のためポリマー中に分岐を設ける目的で、3官能以上のカルボン

酸、アルコールあるいはヒドロキシカルボン酸を極少量共重合して得られるポリエステルが挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの脂肪族ポリエステルはガラス転移点が室温以下で、結晶性が高く、室温では結晶状態にあるので、熔融押出した場合、急冷しても球晶の成長を抑えることは困難で、不透明化し、透明シートとしては適さない。

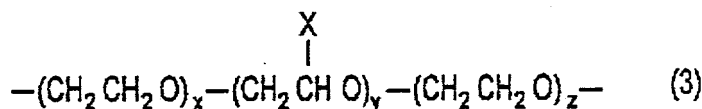
【0007】例えば、特開平6-239014号公報は、上記に示される種々の生分解材料を用いた記録用基材について開示しているが、いずれにおいても透明性に難がある。特に、OHP用記録シートとして用いる場合は少なくとも、直線光線透過率が70%以上必要であり、これを下回るとOHPで投影したとき鮮明な像を得ることができない。さらに、現在広く用いられているOPE

- [AY] -

- [AYAR] -

上記式(1)および式(2)中、Aは、下記式(3)

【0010】



【0011】(上記式(3)中、Xは、水素原子または炭素数1以上の炭化水素基である。また、x、yおよびzは、0または1以上の正数であり、Xが炭素数1以上の炭化水素基である場合は、次の式：

$44(x+z) / (\text{炭素数3以上の}\alpha\text{-オレフィンオキシドの分子量}) y = 80 / 20 \sim 94 / 6$

を満足する。)で表されるポリアルキレンオキシド残基であり、Yは、活性水素を2個有する有機化合物残基であり、Rは、ジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である。

【0012】第2は、上記基材が、2軸配向ポリ乳酸系重合体シートであることを特徴とする要旨第1の崩壊性記録シートにある。

【0013】第3は、ポリ乳酸系重合体と、上記式

(1)または(2)で表される繰返し単位から構成される親水性高分子化合物を主成分とする組成物を共押出することを特徴とする要旨第1または2の崩壊性記録シートの製造方法にある。

【0014】第4は、上記共押出後、得られたシートを2軸配向させることを特徴とする要旨第3の崩壊性記録シートの製造方法にある。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の詳細について説明する。本発明シートにおいて、基材を構成するポリ乳酸系重合体としては、ポリ乳酸が最も一般的なものである。ガラス転移点が室温以上であるポリ乳酸は、成形方法にもよるが、透明な基材シートを得ることのできる分解性重合体である。

Tシートと比べると、明らかに腰(弾性率)が不足し、これを補うには厚みを増さざるを得ないため、さらに透明性が低下する結果を招く。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題を解決するため、水溶性インク受容層(記録層)と生分解性の基材とからなり、全体として崩壊性で直線光線透過率の高い記録材、特にOHP用記録材およびその製造方法を提供するものである。

【0009】本発明の要旨の第1は、ポリ乳酸系重合体からなる基材上に、下記式(1)または式(2)で表される繰返し単位から構成される親水性高分子化合物を主成分とする記録層を備え、直線光線透過率が70%以上であることを特徴とする崩壊性記録シートにある。

(1)

(2)

【化1】

【0016】ポリ乳酸の構造単位には、2種類の光学異性体のL-乳酸単位およびD-乳酸単位があり、これら2種の構造単位の割合で結晶性が異なる。例えば、L-乳酸単位とD-乳酸単位の割合がおおよそ80:20~20:80のランダム共重合体では結晶性を持たず、ガラス転移点60℃付近で軟化する透明完全非晶性重合体となる。一方、L-乳酸単位のみ、またはD-乳酸単位のみからなる単独重合体はガラス転移点は同じく60℃程度であるが、180℃以上の融点を有する半結晶性重合体となる。この半結晶性ポリ乳酸は、熔融押出した後、直ちに急冷することで、透明性の優れた非晶性の材料になる。また、透明なポリ乳酸材料を得る、さらに好ましい方法は、ポリ乳酸を、1軸延伸もしくは2軸延伸して分子を配向させた後、熱処理することにある。これによって、可視光線の波長以上の大きさを持つ球晶の成長を抑制しながら、結晶化させることができる。

【0017】また、本発明において、ポリ乳酸系重合体としては、上記のポリ乳酸だけでなく、必要なポリ乳酸の性質を損なわない程度に、他のヒドロキシカルボン酸等を共重合したものであってもよい。さらに、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用して分子量を増大したものであってもよい。ポリ乳酸系重合体としては、重量平均分子量6万から70万の範囲のものが好ましい。この範囲を下回る場合は、実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。

【0018】ポリ乳酸の製造方法としては、特に制限はなく、縮重合法、開環重合法等、公知の諸方法を採用す

ることができる。例えば、縮重合法では、L-乳酸、D-乳酸またはこれらの混合物を、直接脱水縮重合し任意の組成を持つポリ乳酸を得ることができる。また、開環重合法では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用い、選ばれた触媒の存在下で重合してポリ乳酸を得ることができる。ラクチドには、L-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを適切な比率で混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を持つポリ乳酸を得ることができる。特に、ポリ乳酸を2軸延伸した後、熱処理することで透明性を維持しつつ結晶化させ、熱収縮性を抑制する場合、その結晶性を考慮すると、重合体中のL-乳酸単位とD-乳酸単位の割合が、100:0~94:6もしくは6:94~0:100の範囲内であることが好ましい。この範囲外では、十分に熱収縮性を抑制できるほどの結晶化度が得られない。

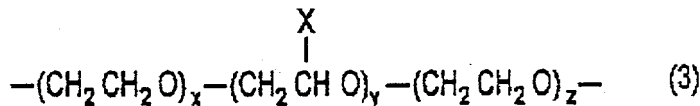
【0019】基材シートの製膜には、公知の任意の方法を採用することができる。例えば、上記のポリ乳酸系重合体に、必要に応じて滑剤や帯電防止剤等の添加剤を混合した重合体組成物を、T-ダイより熔融押出して、回転するキャストイングドラムで引き取りながら急冷して、固化させる方法でもよいし、丸ダイより円筒状に熔融ポリマーを引き上げ、空冷しながら、同時に風船状に膨らまして製膜するインフレーション法でもよい。一般には、後者の方が、冷却速度が遅くなり、結晶化しやすく、シートの透明性には不利な条件となるが、空気の代わりに水を用いて、冷却効率をあげることもできる。

【0020】また、2軸配向した基材シートは、例えば上記の方法で製膜されたシートを、既存のロール式、テンター式のフラット延伸機や、チューブラー式延伸機等を用いて、延伸することによって得られる。延伸温度



上記式(1)および式(2)中、Aは、下記式(3)

【0024】



【0025】(上記式(3)中、Xは、水素原子または炭素数1以上の炭化水素基である。また、x、yおよびzは、0または1以上の正数であり、Xが炭素数1以上の炭化水素基である場合は、次の式：

$44(x+z) / (\text{炭素数}3\text{以上の}\alpha\text{-オレフィンオキシドの分子量}) y = 80 / 20 \sim 96 / 4$

を満足する。)で表されるポリアルキレンオキシド残基であり、Yは、活性水素を2個有する有機化合物残基であり、Rは、ジカルボン酸類化合物残基またはジイソシアネート系化合物残基である。

【0026】すなわち、本発明の崩壊性記録シートに使

は、ポリ乳酸系重合体のガラス転移温度から結晶化温度の範囲内、延伸倍率は少なくとも1軸方向に6倍以下の範囲内、シートの配向度を考慮しながら選択する。熱収縮を極力抑えたいときは、結晶性を有するポリ乳酸系重合体を使用し、その2軸延伸後のシートの結晶化温度から融点までの範囲内、シートの緊張状態を保持しながら数秒以上熱処理することで得られる。

【0021】本発明シートにおいて、水溶性インク受容層(記録層)の主成分となる親水性高分子化合物は、水に対して親和性を持つ種々の化合物から適切なものが選ばれる。親水性化合物の多くは、水に溶けやすい性質を持つので、水溶性インクがこの記録層に載ると、定着する前に流れ出したり、ぼやけたりする問題も含む。インクの定着性は、そのインクが記録層に速やかに吸収されることが好ましく、逆にインクに記録層成分が吸収されてしまうものは定着性が悪い。したがって、記録層は分子量の大きな成分すなわち高分子化合物が好ましく、少量の水では容易に基材から剥がれないことが重要である。

【0022】本発明でいう「親水性高分子化合物を主成分とする記録層」とは、記録層を構成する成分のうち、親水性高分子化合物が重量比でもっとも多いことをさし、好ましくは50%以上である。記録層に含まれる化合物は上述した記録層に望まれる特性を阻害しないものであれば、特に限定されることはない。例えば、無機または有機のフィラー、界面活性剤、増粘剤等を含有することができる。

【0023】このような点を考慮して選択される、親水性高分子化合物(親水性樹脂)は、下記式(1)または式(2)で表される繰り返し単位から構成される親水性高分子化合物である。

【化1】

用する親水性高分子化合物を構成している繰り返し単位は、上記式(1)または式(2)に示されるように、A、YおよびRの3種の化合物残基を含む。これらの中で、記録層の機能を決める最も重要なものは、Aのポリアルキレンオキシド残基である。

【0027】上述した重量比、すなわち $44(x+z) / (\text{炭素数}3\text{以上の}\alpha\text{-オレフィンオキシドの分子量})$ yが $80 / 20$ より小さいと親水性が低下し、インク吸収性、印刷適性で劣るものとなる。一方、 $96 / 6$ を超えると、インクの滲み耐水性等の点で劣るものとなる。Xは前記式(1)または(2)の高分子化合物に疎水性

を付与する機能を有するものであり、例えば好ましいものとしてはエチル基等のアルキル基等が挙げられ、 x 、 y 、 z の割合を上述の範囲内とすることにより、親水性を失わず、かつ、水に対して不溶化することができる。一方、 X が水素原子の場合は全体がエチレンオキシド鎖となり、インク吸収性には優れる傾向にあるが、耐水性には劣る傾向にある。

【0028】この高分子化合物は、例えばエチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、アルキレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して生成したポリアルキレンオキシドにジカルボン酸化合物またはジイソシアネート化合物を反応させて生成することができる。

【0029】ここで活性水素を2個有する有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールA、ブチルアミン、アニリン、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0030】また、ジカルボン酸類化合物としては、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。上記、ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸等が挙げられ、ジカルボン酸無水物としてはこれらの無水物が挙げられる。またジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、上記各種ジカルボン酸のメチルエステル、ジメチルエステル、エチルエステル、ジエチルエステル、プロピルエステル等がある。

【0031】またジイソシアネート化合物としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

【0032】本発明シートの製造方法としては、ポリ乳酸系重合体からなる基材上に、親水性高分子化合物を主成分とする記録層を設けることのできるものであれば特に制限はなく、種々の公知の積層方法が採用できる。なかでも、次のような方法が重要である。

- ① 親水性高分子化合物フィルムを、接着剤を介して、基材シートと貼り合わせる方法、
- ② 親水性高分子化合物を融解させて、基材シートに塗布する方法、
- ③ 親水性高分子化合物を、水溶液やアルコール溶液等にして、基材シートに塗布した後、乾燥する方法、
- ④ 親水性高分子化合物およびポリ乳酸系重合体を、別々の押出機で溶融させた後、共押出して積層シートとする方法、
- ⑤ ④の積層シートを延伸・熱処理する方法。

【0033】ポリ乳酸系重合体のガラス転移点は60℃程度で、これ以上の温度では、シートは軟化し、ゴム状態を経て流動する場合がある。2軸配向ポリ乳酸系重合

体シートでは、この温度を越えても結晶化しているため融点以下であればゴム状になることはないが、それでも弾性率の低下は免れない。特に100℃以上ではシートの収縮が大きく、寸法安定性に難がある。したがって、ポリ乳酸系重合体シートのこれらの欠点を考慮して積層する必要がある。

【0034】積層方法①は、いわゆるウェットラミ方式でも、ドライラミ方式でも行うことができる。ラミネート時の接着剤としては、ビニル系、アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ウレタン系、ゴム系等が用いられる。通常、ラミネーターで貼り合わせを行う場合には、貼り合わせ前にシートを予熱し、貼り合わせ後にも溶剤の乾燥と接着剤の硬化を目的にして、エージングすることが多いが、シートが軟化して平面性を損なったり、収縮したりしないように、予熱やエージングの加熱温度は80℃以下にする必要がある。また、記録層をごく薄いものにする場合、ラミネート時に巻き出される親水性重合体フィルムの強度や腰がないものでは、張力がかかるとフィルムが破断したり、伸長して精密にラミネートできない場合があるので注意を要する。

【0035】積層方法②では、親水性高分子化合物を押出機等で溶融させ、フィルム状に押出したものを、巻き出されたポリ乳酸系重合体基材シートに、ロールで圧着して、あるいはローラーで熱圧着させて、貼り合わせる方法である。貼合わせ時の、親水性高分子化合物フィルムの温度は、80℃を越えないことが重要である。これ以上の温度では、①と同様に、基材シートの変形を生じさせる恐れがある。

【0036】積層方法③では、ポリ乳酸系重合体シート、好ましくは2軸配向シートに、親水性高分子化合物溶液を、ノズルから噴霧して塗布したり、あるいはローラーで塗布した後、シートを乾燥する。この時の乾燥温度は、80℃を越えないことが好ましい。水溶液の場合、80℃以下の乾燥では長時間を要し、短時間に仕上げるためには減圧乾燥する必要がある、工程上不利である。乾燥を容易にする点では、アルコール等の低沸点溶剤を用いるのが好ましい。

【0037】積層方法④では、基材を形成すべきポリ乳酸系重合体および記録層を形成すべき親水性高分子化合物を、それぞれ別々の押出機で溶融した後、同一の導管内に導き、そのまま押出してシートを得る、いわゆるフィードブロック法や、2層に別れた口金に、それぞれの溶融樹脂を導き押し出す、いわゆるマルチマニホールド法等、公知の方法を採用することができる。しかし、汎用の親水性高分子化合物は、いわゆる湿式法でフィルム化されるものが多く、溶融押出し可能なものは限られている。さらに、上記のように記録層として優れた性質を併せ持つものは、ほとんどないのが現状である。本発明上、重要な点は、上記式(1)および式(2)で表される繰り返し単位から構成される親水性高分子化合物が、

熔融押出し可能で、かつ記録層としても優れた性質を有するものであり、これらを共押出して積層シートを製造することを見出したことにある。

【0038】さらに、本発明で用いられる親水性高分子化合物の有用な点は、ポリ乳酸系重合体からなる基材との積層シートが、そのまま延伸・熱処理可能であり、⑤の製造方法についても利点が得られることである。④の方法で共押出して得られた積層シートを、テンター等で延伸する場合、基材となるポリ乳酸系重合体と同条件で、延伸・熱処理が可能な親水性高分子化合物を用いる必要がある。すなわち、ポリ乳酸系重合体の延伸時の温度は、50～90℃、好ましくは60～80℃に設定されるため、この温度で親水性高分子化合物層も、軟化してゴム状、または溶融して半液状となって、基材の延伸に追従できるものでなければならない。また、ポリ乳酸系重合体を配向させる場合は、延伸後、熱固定を目的として、直ちに熱処理を行うことがある。その温度は、通常、重合体のガラス転移点～融点までの間に設定され、最も高い場合で180℃程度の温度下に、数秒間さらされることがある。このとき、親水性高分子化合物層が容易に分解するものでは、この方式での積層フィルムの製造は困難となる。

【0039】本発明で用いられる、上記式(1)および式(2)で表される繰り返し単位から構成される親水性高分子化合物は、融点がおよそ60℃であり、延伸時の条件下では容易に溶融して、基材となるポリ乳酸系重合体の延伸に追従可能となる。この点で特に限定するものではないが、親水性高分子化合物としては、分子量の大きいもの、すなわち溶融粘度の高いものの方が有利である。粘度が低すぎると、延伸時に親水性高分子化合物層が流動し、厚み精度が低く、また外観の悪いシートを得ることになる。また、本発明で用いられる、親水性高分子化合物は、いずれも、分解温度が200℃以上であり、熱処理条件下で容易に分解し、外観を悪くすることもない。

【0040】また、本発明シートは、その使用条件によって高い耐水性を要求される場合には、上記親水性高分子化合物層に、電離性放射線または紫外線を照射して、架橋させることが好ましい。その照射により、上記親水性高分子化合物は架橋して、水を包含した状態における強度が向上する。また、架橋部分は親水性を保持してインクの吸収性は良好でありながら、インクの乾燥が速くなり、異色インクの流れ出しを制御しつつ、鮮明な記録を行うことができる。電離性放射線としては、電子線、 γ 線、X線等を利用することができる。照射は、窒素等の不活性ガスで置換する等した、実質的に無酸素の状態で行うのが好ましい。電離性放射線の照射量は、吸収線量で0.5～20Mradの範囲が好ましい。

【0041】本発明シートにおいては、直線光線透過率が70%以上であることが必要であり、これを下回ると

OHPで投影したとき鮮明な像を得ることができない。しかして、ここで直線光線透過率とは、入射光として、試料シート表面に対して垂直方向の平行光線を使用した場合の、入射光量に対する透過光量の割合を、JIS K 7105に準拠して測定したものである。一般に光線透過率は、直線透過率と拡散透過率にわけられ、これらを合わせて全透過率という。このうち、拡散透過は入射光に対して、通常の媒体の屈折率に依存せずに透過することである。したがって、全体に透明であっても拡散透過率の高いシートでは、OHPで投影しても、画像がぼやけるなどの問題が生じ、全体に不鮮明感を得ることになる。

【0042】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例で得られる記録シートの物性の測定、評価は次に示すような条件で行った。

【0043】(1) 直線光線透過率

JIS K 7105に準拠して、測定を行った。値が大きいほど透明性に優れていることを示す。

【0044】(2) インクの流れ出し

インクジェット式プリンターを使用し、黒色インクで印字した。目視により観察して、記録シート表面上のインクの流れ出しの有無を判定した。インクが吸収され切らずに、インクの流れが起こったものを×、インクの流れはないものの文字がぼやけているものについては△、流れやぼやけのない良好なものを○と表記した。

【0045】(3) 高湿度雰囲気下での印字画像のべつき

(2)で印字したシートを30℃×95%RHの雰囲気下で24時間放置した。その後、記録シート表面を触指して、タック感の有無を判定した。

【0046】(4) OHP適性

オーバーヘッドプロジェクター(OHP)を用い、

(2)で印字した記録画像をスクリーンに投影し、目視観察でOHP適性を判定した。印字されていない箇所が明るく、印字とのバランスにおいて鮮明で見やすいものを○、印字されていない箇所が暗く、印字部が鮮明に写し出されないものを×と表記した。

【0047】なおまた、以下の実施例で使用した親水性高分子化合物は、次のようにして製造した。

(製造例1) エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、ブチレンオキシドを付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合して、ポリアルキレンオキシド高分子化合物(PAO: 重量平均分子量15,000)を得た。本化合物は、前記式(1)で表されるものであり、また式(3)中のX、x、yおよびzは、それぞれ、下記の通りであった。

X=エチル基、x=69、y=21、z=69

なお、x、y、zから計算される重量比は、44(x+)

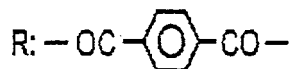
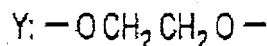
z) / 72 y = 80 / 20 であった。

【0048】（製造例2）製造例1で作製したポリアルキレンオキシド高分子化合物100重量部に、ジメチルテレフタレート（1.4重量部）を加え、エステル交換反応を行い親水性高分子化合物（EE1：重量平均分子量130,000）を得た。本化合物は、前記式（2）で表される繰り返し単位から構成されるものであり、式

（2）中のYおよびRは、それぞれ、下記の通りであった。

【0049】

【化2】



【0050】（製造例3）エチレングリコールにエチレンオキシドを付加重合した後、 α -オレフィンオキシド（炭素数12と炭素数14のエポキシド化合物の混合物、分子量196）を付加重合し、さらにエチレンオキシドを付加重合したポリアルキレンオキシド化合物（重量平均分子量約13,000）に、セバシン酸ジメチル（1.9重量部）を加え、エステル交換反応を行い親水性高分子化合物（EE2：重量平均分子量120,000）を得た。

【0051】本化合物は、前記式（2）で表される繰り返し単位から構成されるものであり、同式（2）中のY、Rおよび式（3）中のX、x、y、zは、それぞれ、下記の通りである。

Y: $-OCH_2CH_2O-$

R: $-OC(CH_2)_8CO-$

X: 炭素数10のアルキル基と炭素数12のアルキル基の混合でその混合比（重量比）は下記の通り。（炭素数10のアルキル基／炭素数12のアルキル基 = 56 / 44）

x = 56, y = 2, z = 84

なお、x、y、zから計算される重量比は、44 (x + z) / 196 y = 94 / 6 であった。x、zから計算される重量割合 z / (x + z) は、60%であった。

【0052】（実施例1）ポリ乳酸（株）島津製作所製、商品名：ラクティ1000、重量平均分子量約20万、重合体中のL-乳酸単位とD-乳酸単位の割合が99：1）を30mmφ小型単軸押出機を用い、熔融押出した後、表面温度57℃にしたキャストリングドラムで急冷しながら引き取り、厚み100μmのシートを作製した。この作製したシートをエネルギー25W/m² / 分のコロナ処理をした後、易接着性ウレタンを厚さ2μmになるように塗布して、40℃で6時間エージングした。

【0053】上記ポリ乳酸シートの易接着処理面に、製造例1で製造した親水性高分子化合物（PAO）を濃度

50重量%のメタノール溶液に調整したものを、乾燥後の厚みが3μmになるようにメイヤーバーで塗布した後、60℃のオープン中に1時間乾燥させ、さらに40℃で1日間エージングを行い記録シートを得た。その評価結果を表1に示す。

【0054】（実施例2）製造例2で製造した親水性高分子化合物（EE1）および実施例1で使したポリ乳酸を、それぞれ異なった40mmφ単軸押出機に投入して、同一のマルチマニホールド式のTダイに導き、2層共押出しを行って、積層シートを作製した。押出温度はどちらも200℃であり、厚みは親水性高分子化合物記録層が約5μm、ポリ乳酸基材層が100μmとなるようにした。得られたシートの評価を表1に示す。

【0055】（実施例3）実施例2と同様にして、親水性高分子化合物記録層の厚みが約30μm、ポリ乳酸基材層の厚みが約500μmの積層シートを作製し、続いて、長手方向に75℃で2.3倍にロール延伸、次いで、幅方向にテンターで70℃で2.5倍に延伸した。延伸後、テンターの熱処理ゾーンで温度130℃、処理時間30秒で熱処理を行って、2軸配向ポリ乳酸を基材とした、全厚みが約90μm（うち、記録層約5μm）の記録シートを得た。得られたシートの評価を表1に示す。

【0056】（実施例4）ポリ乳酸単体を、実施例3と同条件で、熔融押出し、延伸・熱処理して厚さ約100μmの2軸配向ポリ乳酸シートを作製した。このシートの片面に、実施例1で示した方法で、厚さ2μmの易接着ウレタン処理層を設けた。

【0057】一方、製造例3で製造した親水性高分子化合物（EE2）を、30mmφ小型単軸押出機より140℃でTダイより熔融押出し、温度45℃に設定したキャストロールに導いてフィルム状にした。このとき、いわゆる押出しラミネート方式で、2軸配向ポリ乳酸シートに積層した。すなわち、押出した親水性高分子化合物がキャストロールで冷却固化する前に、上記2軸配向ポリ乳酸シートを巻出し、親水性高分子化合物フィルムのキャストロール面とは反対の面と、ポリ乳酸シートの易接着処理面が向き合って重なるようにし、ロールで圧着した。この方法で得られた記録シートの親水性高分子化合物記録層は7μmであった。得られたシートの評価を表1に示す。

【0058】（実施例5）実施例3で作製した記録シートに、γ線を吸収線量で10Mrad照射して、記録層の親水性高分子化合物が架橋した記録シートを得た。

【0059】（比較例）実施例2において、ポリ乳酸の代わりにポリブチレンサクシネートアジベート（昭和高分子（株）、商品名：ピオノーレ#1001）を用いた以外は、同様にして親水性高分子化合物記録層の厚さ約5μm、ポリブチレンサクシネート基材層の厚さ100μmの共押出積層シートを作製した。

【0060】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
基材	ポリ乳酸	ポリ乳酸	〇ポリ乳酸	〇ポリ乳酸	〇ポリ乳酸	PBSA
記録層						
親水性高分子種類	PAO	EE1	EE1	EE2	変種EE1	EE1
重量平均分子量(万)	1.5	13	13	12		13
物性						
直線光線透過率(%)	70	72	75	70	74	
インクの流れ出し	△	○	○	○	○	○
高湿度下のべとつき	△	○	○	○	○	○
OHP適性	○	○	○	○	○	x
総合評価	△	○	○	○	○	x

注：〇ポリ乳酸は、2軸配向したポリ乳酸を示す。

PBSAは、ポリブチレンサクシネネートアジベートを示す。

【0061】実施例1～5の記録シートは、いずれも、透明性が高く、OHP特性に優れている。なかでも、実施例2～5は、インクの定着性に優れ、汚れにくいことがわかる。特に、実施例5で得たシートは、高湿度下でも高い耐水性を持ち、記録シートとしては、実施例中最も優れている。一方、比較例では、基材の透明性が低く、OHP適性はないことがわかる。

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、自然環境中で崩壊する特徴を持ち、透明性に優れ、さらにインクの吸収性がよく、印字したインクの流れ出しや、高湿度下において印字画面がにじんだり、べとついたりすることのない、インクジェット記録特性の優れた崩壊性記録シートを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

FI

// B29K 67:00

75:00

B29L 7:00